

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Крутяк Наталии Романовны

на тему: «Оптические и люминесцентные свойства новых сцинтилляционных кристаллов вольфраматов и пути их улучшения»

по специальности 01.04.05 – оптика

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук.

Актуальность избранной темы. Стремительное развитие физики элементарных частиц привело к росту научных исследований и обеспечило промышленное производство сцинтилляционных детекторов. Сцинтилляционный детектор, состоящий из сцинтилляционного материала и фотодетектора, преобразует фотоны УФ- и видимой области в электрический сигнал. Монокристаллы вольфраматов – соединения типа AWO_4 , где $A = Pb, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn$, используют в качестве сцинтилляционного материала для решения задач в областях физики высоких энергий и элементарных частиц, а также для регистрации редких событий в условиях сверхнизких температур. Несмотря на такое широкое применение вольфраматов окончательно не выяснены вопросы, связанные с влиянием замещения элементов катионной и анионной подрешеток на структурные, оптические и люминесцентные свойства, а также на сцинтилляционные характеристики этих кристаллов. Вопросы, связанные с исследованием конкуренции центров собственного и примесного свечения в процессе релаксации энергии в вольфраматах, также остаются недостаточно изученным. Во всем мире занимаются исследованиями по созданию материалов с новыми сцинтилляционными свойствами, поэтому поиск новых материалов на основе вольфраматов с целью повышения эффективности переноса энергии на центры собственного свечения является важным. В связи с этим диссертационная работа Крутяк Наталии Романовны, посвященная исследованию оптических и люминесцентных свойств вольфраматов свинца, цинка и магния, а также смешанных кристаллов цинка-магния без сомнения является актуальной.

Степень обоснованности научных положений и выводов. В качестве объектов исследований были выбраны сцинтилляционные монокристаллы $PbWO_4$, $ZnWO_4$, $MgWO_4$, $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ в том числе и легированные разными примесями. В диссертационной работе Крутяк Наталии Романовны ставятся следующие задачи:

- 1) изучение возможности улучшения оптических и люминесцентных свойств, а также сцинтилляционных характеристик $PbWO_4$ и $ZnWO_4$ за счет легирования и солегирования, оптимизации условий и режимов роста, послеростового отжига;
- 2) установление механизмов релаксации электронных возбуждений и определения конкурирующих каналов вольфраматов с использованием методов оптической и люминесцентной спектроскопии в широком спектральном диапазоне, в том числе с применением синхротронного излучения, методов

ЭПР, рамановской спектроскопии, численного моделирования экспериментальных зависимостей;

3) исследование оптических и люминесцентных свойств смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, интерпретация экспериментальных результатов с использованием современных теоретических моделей.

Для решения поставленных задач диссертантом были использованы современные установки мирового уровня:

1) Исследования люминесцентных свойств проводились с использованием синхротронного излучения (СИ) на станции SUPERLUMI в HASYLAB (диапазон энергий 3.7–20 эВ), расположенной в канале синхротронного излучения накопителя DORIS III (DESY, г. Гамбург), на установке в канале СИ FINEST (диапазон энергий 15–45 эВ) в центре MAX-lab, Лунд и на станции «Локус» (энергия фотонов от 3.5 до 25 эВ), расположенной в канале вывода СИ 4.3 малого накопительного кольца «Сибирь-1» на 450 МэВ в НИЦ «Курчатовский Институт»;

2) Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции вольфрамов свинца и цинка в широком температурном диапазоне были проведены на лабораторных установках для люминесцентной спектроскопии твердых тел лаборатории CMSD Института экспериментальной физики Гданьского университета (г. Гданьск, Польша);

3) Исследования по люминесцентной спектроскопии проводились в Институте Света и Материи, г. Лион, Франция, в отделе ОФПКЭ НИИЯФ МГУ и в лаборатории ионных кристаллов Тартуского университета.

Применение комплексного подхода с использованием различных методов исследования, а также исследованием большого набора кристаллов, синтезированных в независимых ростовых лабораториях, позволило диссертанту исследовать влияние примеси фтора на люминесцентные свойства вольфрамов, изучить влияние пространственного распределения термализованных электронов и дырок на формирование энергетической и температурной зависимости квантового выхода вольфрамата цинка, а также показать рост светового выхода для собственной люминесценции автолокализованных экситонов в смешанных оксидных кристаллах на примере $Zn_xMg_{1-x}WO_4$.

Наиболее важные научные результаты диссертационной работы Крутяк Наталии Романовны состоят в следующем:

1. Установлена оптимальная среда роста – аргоновая - для обеспечения наиболее высокой прозрачности кристаллов $PbWO_4$ в видимой области. Легирование фтором приводит к улучшению оптических свойств вольфрамата свинца, уменьшая интенсивность полосы поглощения при 350 нм.

2. Объяснен механизм влияния легирования фтором на структурные, оптические и люминесцентные свойства кристаллов $PbWO_4$. Показано, что вхождение фтора приводит к увеличению постоянной решетки, уменьшению концентрации кислородных вакансий, образованию центров WO_3F , приводящих к появлению дополнительной полосы люминесценции при 550 нм.

3. Установлено, что световыход PbWO_4 при $T = -25^\circ\text{C}$, соответствующей рабочей температуре создаваемого калориметра PANDA, возрастает при солегировании кристаллов фтором и молибденом.
 4. Легирование и солегирование кристаллов ZnWO_4 ионами Li и F не влияет на спектральный состав люминесценции, но приводит к уменьшению интенсивности свечения при межзонном возбуждении. Показано, что это связано с уменьшением эффективности переноса энергии разделенных e-h пар на центры собственного свечения.
 5. В результате анализа полученных экспериментальных данных и численного моделирования установлено, что в ZnWO_4 свечение примесных центров, связанных с MoO_6 , конкурирует со свечением автолокализованных экситонов при межзонном возбуждении в температурном диапазоне 60-300 К. При $T < 60$ К свечение центров MoO_6^{6-} полностью подавляется при межзонном возбуждении в результате автолокализации дырок на WO_6^{6-} комплексах.
 6. Установлено, что люминесценция MgWO_4 определяется свечением экситонов, автолокализованных на WO_6^{6-} комплексах, аналогично изоструктурным ZnWO_4 и CdWO_4 . Меньший сцинтилляционный выход MgWO_4 по сравнению с изоструктурным ZnWO_4 объяснен различиями строения валентной зоны кристаллов, а именно отсутствием d состояний катиона в валентной зоне MgWO_4 .
 7. Впервые исследованы структурные и люминесцентные свойства новых смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$. Формирование твердого раствора подтверждено линейной зависимостью энергии колебательных рамановских мод, ширины запрещенной зоны, положения пиков кривых термостимулированной люминесценции от x .
 8. Установлено, что световой выход смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ при рентгеновском возбуждении имеет максимум при $x = 0.5$ при 300 К. На основе результатов люминесцентной спектроскопии и численного моделирования показано, что этот эффект связан с увеличением вероятности создания экситонов из разделенных e-h пар за счет уменьшения длины термализации горячих электронов и дырок при промежуточных значениях x .
- Всё выше перечисленное говорит о том, что все защищаемые научные положения и выводы хорошо обоснованы.

Достоверность исследования, полученных результатов и выводов. Использование диссертантом установок мирового уровня свидетельствует о надежности измеренных экспериментальных данных, а достоверность экспериментальных результатов обеспечивается применением отработанных методик проведения измерений и обработки результатов. Достоверность полученных выводов обеспечена использованием современных теоретических методов анализа, которые позволили провести численное моделирование эффекта для люминесценции автолокализованных экситонов.

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов заключается в следующем:

- 1) Впервые проведено комплексное исследование влияния примеси фтора на люминесцентные свойства вольфраматов.

2) Впервые изучено влияние пространственного распределения термализованных электронов и дырок на формирование энергетической и температурной зависимости квантового выхода вольфрамата цинка.

3) Впервые показан рост светового выхода для собственной люминесценции автолокализованных экситонов в смешанных оксидных кристаллах на примере $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$. На основе проведенного численного моделирования впервые представлено объяснение этого эффекта для люминесценции автолокализованных экситонов.

Значимость для науки и практики полученных результатов. Полученные в диссертации результаты представляют большую научную и практическую значимость для улучшения свойств уже существующих сцинтилляционных детекторов на основе вольфрамата свинца, цинка, магния, а также для создания новых детекторов на основе твердых растворов замещения вольфрамов цинка-магния.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов заключаются в следующем:

- 1) Кристаллы PbWO_4 следует выращивать в аргоновой среде для обеспечения наиболее высокой прозрачности в видимой области спектра;
- 2) У кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{F}$ уменьшается интенсивность полосы поглощения при 350 нм, тем самым увеличивается пропускание в данной области;
- 3) У кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Mo}$ возрастает световой выход при $T = -25^\circ\text{C}$, тем самым их можно использовать для криогенных экспериментов по поиску темной материи;
- 4) Солегирирование кристаллов ZnWO_4 ионами Li^+ и F^- приводит к обесцвечиванию кристалла и к уменьшению интенсивности свечения при межзонном возбуждении;
- 5) Люминесценция кристаллов MgWO_4 определяется свечением экситонов, автолокализованных на WO_6^{6-} комплексах, при этом сцинтилляционный выход меньше, чем у кристаллов ZnWO_4 ;
- 6) Люминесценция новых смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ определяется свечением экситонов, автолокализованных на WO_6 комплексах, при этом световой выход имеет максимум при $x = 0.5$ при 300 К.

Оценка содержания диссертации. Представленная диссертационная работа, состоящая из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, производит весьма хорошее впечатление и показывает высокий уровень квалификации её автора. Содержание диссертации полностью отражено в 53 научных публикациях. Следует отметить, что из 11 опубликованных статей в реферируемых российских и зарубежных журналах, 7 статей опубликованы в журналах, принадлежащих к первым двум квартилям - Q1 и Q2. Автореферат адекватно отражает основное содержание работы.

Положительной стороной диссертации является применение комплексного подхода к исследованиям оптических и люминесцентных свойств сцинтилляционных монокристаллов вольфрамов.

По рецензируемой диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1) В главе 4, посвященной влиянию легирования на оптические и люминесцентные свойства ZnWO_4 , в п. 4.1 приводятся результаты исследований оптической спектроскопии и электрон-парамагнитного резонанса кристаллов $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ и $\text{ZnWO}_4\text{:Fe,Li}$. Для лучшего понимания процессов поглощения и излучения энергии, на мой взгляд, можно было бы построить схему энергетических уровней Fe^{2+} и Fe^{3+} в матрице ZnWO_4 .

2) В главе 3 не корректно озаглавлены параграфы 3.2 и 3.3. Когда речь идет о солегировании кристалла обязательно употребляются два и больше ионов, а не один ион фтора.

3) На стр. 93 приведено значение ионного радиуса Pb^{2+} 1,26 А, что не правильно, т.к. это значение составляет 1,19 А при вхождении иона Pb^{2+} в октаэдрическую подрешетку.

4) На стр. 126 вместо (рис.3, табл.2) необходимо было написать (рис.4.3, табл.4.2).

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Крутяк Наталии Романовны, которая вносит существенный вклад в развитие физики сцинтилляционных материалов.

Заключение.

Таким образом, диссертация Крутяк Наталии Романовны на соискание учёной степени кандидата наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач комплексного исследования влияния замещения элементов катионной и анионной подрешеток на структурные, оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства вольфраматов, а также поиск новых материалов на основе вольфраматов с целью повышения эффективности переноса энергии на центры собственного свечения, имеющих существенное значение для физики высоких энергий и элементарных частиц, а также для регистрации редких событий в условиях сверхнизких температур, и удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Крутяк Наталия Романовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Официальный оппонент

Заведующий отделом ИОФ РАН,

кандидат физико-математических наук Васильева Васильева Н.В.
(подпись)

28.10.2016 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
Телефон: 8-916-344-62-85, E-mail: natasha_v@lst.gpi.ru

Подпись Н.В. Васильевой удостоверяю
Учёный секретарь ИОФ РАН,
доктор физико-математических наук С.Н. Андреев
(подпись)

